Ueber einige Verbindungen

der

Di- und Triphenylmethanreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Erich Saul

aus Braunschweig.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seiner lieben Mutter

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

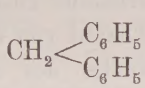
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0187

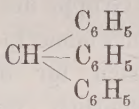
Die vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Herzoglichen Technischen Hochschule zu Braunschweig ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. R. Meyer, auf dessen Veranlassung und unter dessen Leitung ich die Arbeit unternahm, für die freundliche Theilnahme und bereitwillige Hülfe, die er mir jederzeit erwiesen hat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Werden im Methan CH_4 zwei resp. drei Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt, so resultirt das Di- und Triphenylmethan:



Diphenylmethan.



Triphenylmethan.

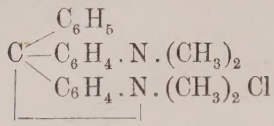
Diese aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie deren Homologe und Analoge sind von hervorragendem wissenschaftlichen Interesse, insofern sie als Muttersubstanzen zahlreicher organischer Verbindungen erkannt wurden. Auch für die Technik haben sie eine erhebliche Bedeutung, da sich von ihnen zahlreiche Farbstoffe von z. Th. grosser praktischer Wichtigkeit ableiten. Dieselben werden allerdings nicht aus den genannten Kohlenwasserstoffen, sondern durch directe Synthese bereitet.

Die Triphenylmethanfarbstoffe, welche sämmtlich als Anhydride von Derivaten des Triphenylcarbinols aufzufassen sind, lassen sich in vier Gruppen eintheilen:

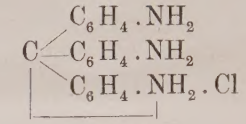
1. Gruppe des Diamidotriphenylmethans (Bittermandelölgrüngruppe.)
2. „ „ Triamidotriphenylmethans (Rosanilingruppe.)
3. „ „ Trioxytriphenylmethans (Auringruppe.)
4. „ der Triphenylmethancarbonsäure (Phtaleïne.)

Die typischen Vertreter dieser vier Gruppen sind das Malachitgrün, das p-Fuchsin, die p-Rosolsäure und das

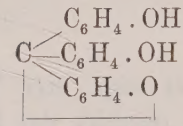
Fluoresceïn. Die Constitutionsformeln derselben sind folgende:



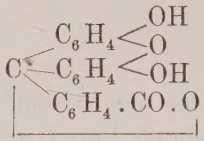
Malachitgrün.



p-Fuchsin.

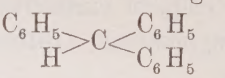


p. Rosolsäure.

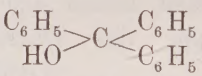


Fluoresceïn.

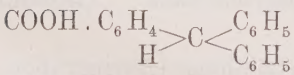
Die Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe enthält, wie bereits kurz bemerkt, eine bedeutende Anzahl von Gliedern, welche sich für die praktischen Zwecke der Färberei ausserordentlich brauchbar erwiesen, sodass ihre Darstellung in grossem Massstabe in Angriff genommen wurde und zu eingreifenden Veränderungen des wirthschaftlichen Lebens führte. In den letzten Jahren sind auf diesem Gebiete wieder Fortschritte gemacht worden. Nach den grundlegenden Untersuchungen A. W. Hofmann's hatten vor allem die Arbeiten E. und O. Fischer's über die Körper der Rosanilingruppe, diejenigen Adolf Baeyer's über die Phtaleïne Klarheit gebracht. Die classischen Untersuchungen des Letzteren haben die Phtaleïne als Derivate des Triphenylmethans charakterisirt. Die Beziehungen derselben zum Triphenylmethan bringt folgende Zusammenstellung zur Anschauung:



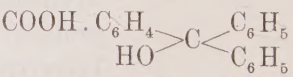
Triphenylmethan.



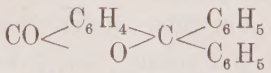
Triphenylcarbinol.



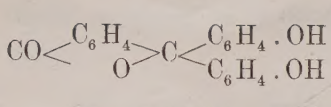
Triphenylmethancarbonsäure.



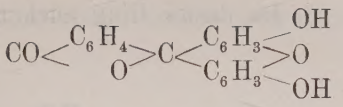
Triphenylcarbinolcarbonsäure.



Diphenylphtalid.



Phenolphtaleïn.



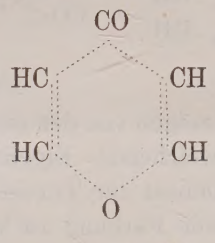
Fluoresceïn.

Die Fluoresceïne zeigen von den eigentlichen Phtaleïnen sehr bedeutend abweichende Eigenschaften. Während erstere durch ihre Affinität zur Textilfaser im Stande sind, derselben eine dauernde Färbung zu verleihen, gehen dem Phenolphtaleïn sowie den Phtaleïnen des ortho-Kresols, des Hydrochinons, des Orcins u. s. w. die Eigenschaften von Farbstoffen vollkommen ab. Ausser durch ihre Farbstoffnatur sind aber die Körper der Fluoresceïngruppe noch durch eine andere Eigenschaft vom Phenolphtaleïn und seinen Verwandten verschieden, diejenige, welche dem typischen Vertreter der Gruppe den Namen gegeben hat. Während das Phenolphtaleïn eine farblose Substanz ist, die sich in Alkalien mit rothvioletter Farbe löst, ist das Fluoresceïn eine an sich gelbrothe Verbindung, welche ausgezeichnet ist durch die prachtvolle, überaus intensive grüne Fluorescenz ihrer alkalischen Lösung.

Diese Farbstoffnatur sowie die Fluorescenz musste die Folge einer eigenthümlichen Gruppirung der Atome im Molekül sein und es lag deshalb nahe, den Fluoresceïnkörpern eine von den übrigen Phtaleïnen abweichende Constitution zuzuschreiben.

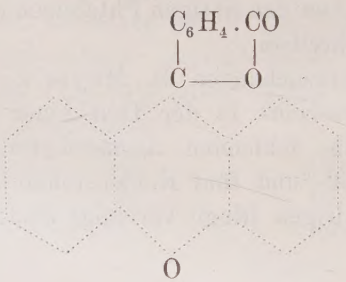
Nach den Untersuchungen R. Meyer's enthält das Molekül des Fluoresceïns in der That einen besonderen, dem Phenolphtaleïn fehlenden Atomcomplex, bestehend aus einem Sauerstoff- und fünf Kohlenstoffatomen, welche zu einem sechsgliedrigen Ringe vereinigt sind:

Da dieser Ring auch im Pyron



enthalten ist, so kann man ihn zweckmässig als Pyronring bezeichnen.

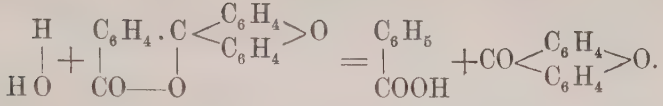
Ihren Ausgang nahmen die Arbeiten R. Meyer's von der Hypothese, dass als specielle Muttersubstanz der Fluoresceïngruppe eine, von A. v. Baeyer als Nebenproduct der Phenolphtaleïnbereitung aufgefundene, indifferente Verbindung $C_{20}H_{12}O_3$ zu betrachten sei[1]. Dieselbe unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung vom Phenolphtaleïn durch die Elemente des Wassers und wurde daher von Baeyer Phenolphtaleïnanhydrid genannt. Ausgezeichnet ist diese Verbindung besonders durch die starke gelbgrüne Fluorescenz ihrer Lösung in conc. Schwefelsäure. R. Meyer hat für sie den Namen Fluoran in Vorschlag gebracht und ertheilte ihr zunächst vermuthungsweise die Formel



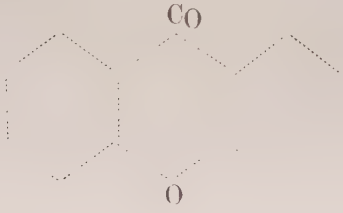
Die Richtigkeit dieser Formel wurde mit Bestimmtheit nachgewiesen durch Destillation des Fluorans mit

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **24**, 1413.

Kalk, wodurch es in Benzoësäure und Xanthon gespalten wird[1].



Erstere zerfällt dabei natürlich in Kohlensäure und Benzol. Da nun dem Xanthon mit Sicherheit die Formel



zukommt, in welcher der Pyronring enthalten ist, so ist damit bewiesen, dass letzterer auch einen Bestandtheil des Fluoranmoleküls bildet.

Dasselbe gilt nun auch für das Fluoresceïn, da es gelungen ist, eine genetische Beziehung zwischen Fluoresceïn und Fluoran herzustellen[2]. Das Fluoran giebt, wie schon Baeyer gefunden hat, durch Reduction in alkalischer Lösung eine Säure $C_{20}H_{14}O_3$:

$$C_{20}H_{12}O_3 + H_2 = C_{20}H_{14}O_3.$$

Andrerseits wurde Fluoresceïn mittelst Phosphorpentabromid in eine Bromverbindung übergeführt und diese gleichfalls der alkalischen Reduction unterworfen. Unter

---

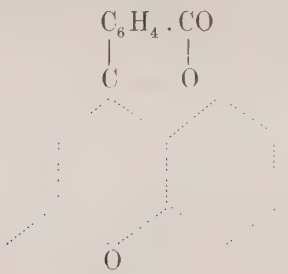
[1] R. Meyer und H. Hoffmeyer. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **25**, 2118.

[2] R. Meyer und H. Hoffmeyer. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **25**, 1389.

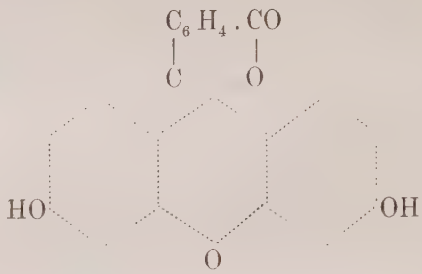
Elimination des Broms wurde hierbei dieselbe Säure $C_{20}H_{14}O_3$ erhalten wie aus Fluoran:

$C_{20}H_{12}O_5 \rightarrow C_{20}H_9Br_3O_3 \rightarrow C_{20}H_{14}O_3$.
Fluoresceïn. Tribromfluoran. Hydrofluoransäure.

Die Constitution und gegenseitige Beziehung beider Verbindungen wird daher durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht:



Fluoran.

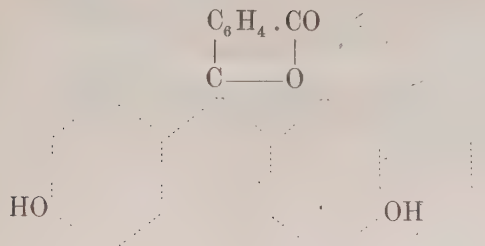


Fluoresceïn (Dioxyfluoran.)

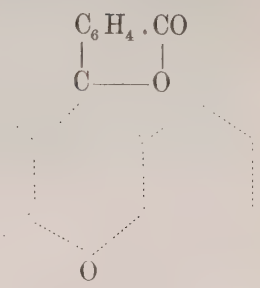
Die obige Formel des Fluorans hat zur Voraussetzung, dass der Phtalsäurerest zu dem Sauerstoffatome des Pyronringes in der o-Stellung steht. Die Bildung des Pyronringes in den Fluoresceïnen kann nur durch o-Condensation stattfinden. Im Fluoresceïn nimmt der Phtalsäurerest zu einem der beiden Sauerstoffatome eines jeden Resorcinrestes die p-Stellung, zum andern die o-Stellung ein.

Alle Erfahrungen sprechen nun dafür, dass bei derartigen Condensationen zwischen Phtalsäureanhydrid und Phenolen, wenn möglich, zunächst die Para-, dann die Orthostellung besetzt wird. So findet bei der Vereinigung von Phtalsäureanhydrid mit Phenol vorwiegend p-Condensation statt, wodurch Phenolphtaleïn ensteht, während ein in untergeordnetem Masse nebenher verlaufender o-Conden-

sationsprocess zur Bildung von Fluoran Veranlassung giebt:

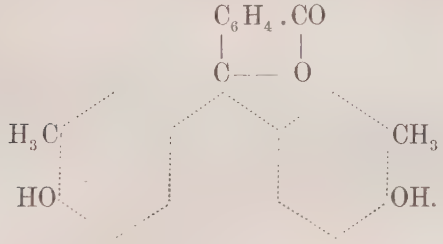


Phenolphtaleïn,
p-Condensation.

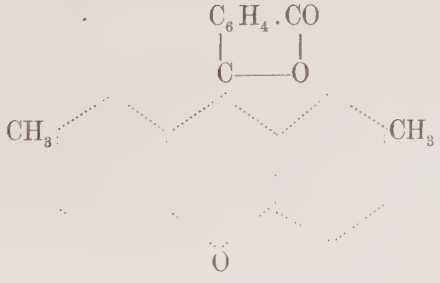


Fluoran,
o-Condensation.

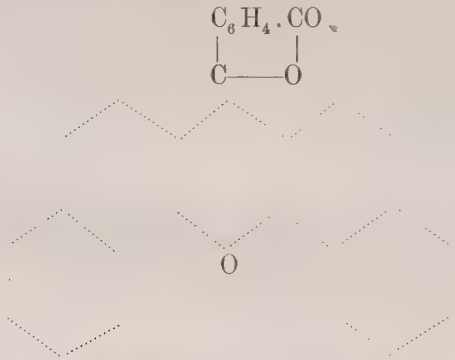
Wie Phenol, so giebt auch das o-Kresol mit Phtalsäureanhydrid durch p-Condensation ein Phtaleïn:



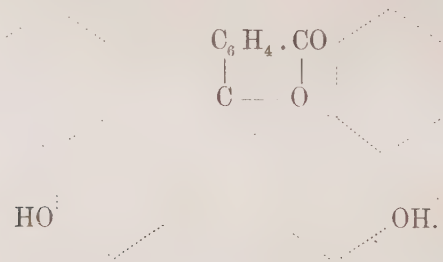
Die Phenole mit besetzter p-Stellung, bei denen p-Condensation ausgeschlossen ist, sind dagegen nur zur Bildung von Fluoranen durch o-Condensation befähigt; so bildet z. B. das p-Kresol ein Fluoran von der Formel:



In der Naphtalinreihe ist nach den bisherigen Erfahrungen offenbar eine grössere Neigung zur o-Condensation vorhanden, als beim Phenol. Grabowski[1] erhielt durch Zusammenschmelzen von α-Naphtol und Phtalsäureanhydrid nicht das Phtaleïn dieses Phenols, sondern dessen Anhydrid. Die wahrscheinliche Constitution desselben veranschaulicht folgende Formel:



Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf α-Naphtol findet aber p-Condensation statt, die zur Bildung des α-Naphtolphtaleïns führt:

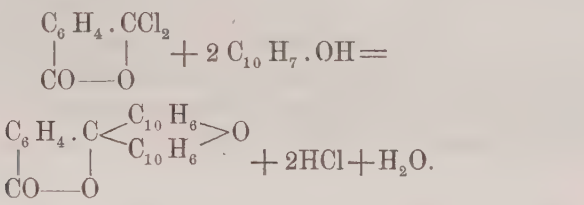


Im β-Naphtol ist die p-Stellung besetzt, wodurch p-Condensation vollständig ausgeschlossen ist. Da nun nach den bisherigen Erfahrungen der Phtalsäurerest nie in m-Stellung zu den Sauerstoffatomen des Phenols tritt, kann das β-Naphtol nur im Stande sein, o-Condensations-

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 4. 661

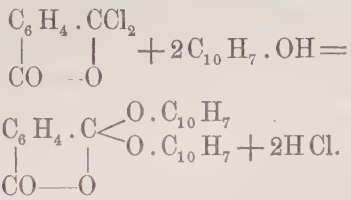
producte zu bilden, die sehr wahrscheinlich sofort bei ihrer Bildnng durch Wasserabspaltung in Anhydride übergehen.

Um dieses zu beweisen, liess R. Meyer[1] Phtalylchlorid auf β-Naphtol einwirken und erhielt so in der That, unter denselben Umständen, unter denen Grabowski vom α-Naphtol zum Phtaleïn gelangte, ein Anhydrid nach folgender Reaction:



Dasselbe soll in Zukunft, um seine Analogie mit dem Fluoran hervorzuheben, als β-Naphtofluoran bezeichnet werden.

Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf β-Naphtol findet aber vorwiegend eine andere Reaction statt, indem das Phtalylchlorid in die Hydroxylgruppen der beiden Naphtolmoleküle eingreift, wobei sich phtalsaures β-Naphtol bildet:



Da es nicht gelang, die beiden Reactionsproducte ohne Zerstörung des einen von einander zu trennen und in Folge dessen eine genaue Charakterisirung des β-Naphtofluorans unmöglich war, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Meyer Versuche in anderer Richtung

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **24**, 1414. **26**, 205.

angestellt, in der Hoffnung, den betreffenden Körper in grösserer Menge zu gewinnen.

β-Naphtofluoran.

Aus der vorherrschenden Bildung des phtalsauren-β-Naphtols bei obiger Reaction geht hervor, dass das Phtalylchlorid mit den Hydroxylgruppen des β-Naphtols leichter reagirt, als mit dem Naphtalinkern. Ich dachte deshalb die Hydroxylgruppe vòr diesem Eingriffe zu schützen durch Einführung des Benzoylradikals-$CO.C_6H_5$ in dieselbe. Dieses geschieht sehr einfach durch Erhitzen des β-Naphtols mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. Der aus der Reactionsmasse leicht zu isolirende Benzoësäure-β-Naphtolester $C_{10}H_7.O.OC.C_6H_5$ ist bereits früher von Maikopar[1] auf demselben Wege erhalten worden. Die Behandlung des Esters mit Phtalylchlorid und Verseifung des entstehenden Condensationsproductes sollte dann zum β-Naphtofluoran führen. Das Phtalylchlorid verhielt sich jedoch vollkommen indifferent gegen den Ester.

Da Grabowski durch Kochen von Phtalsäureanhydrid mit α-Naphtol ohne Anwendung eines Condensationsmittels anscheinend eine gute Ausbeute seines Anhydrids erhielt, wurde dieselbe Reaction auch mit dem β-Naphtol ausgeführt. Kocht man Phtalsäureanhydrid mit β-Naphtol, so tritt indessen leicht Verharzung ein, und ich zog es deshalb vor, die Einwirkung auf dem Oelbade bei einer genau geregelten Temperatur und während einer längeren Zeit sich vollziehen zu lassen. Auf diesem Wege konnte die Verbindung auch erhalten werden. Jedoch blieben die Ausbeuten stets nur geringe, obgleich die Bedingungen auf das Verschiedenste abgeändert wurden. Der grössere Theil der Componenten fand sich unverändert im Reactionsproducte vor.

---

[1] Zeitschrift für Chemie. 1869. 216.

Am vortheilhaftesten für die Darstellung erwies sich folgendes Verfahren:

28,8 g β-Naphtol
14,8 „ Phtalsäureanhydrid

werden 16 Stunden lang im Oelbade auf einer Temperatur von 220° erhalten. Die erkaltete Masse hinterlässt beim Auskochen mit verdünnter Natronlauge einen gelben Rückstand, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen wiederholt aus kochendem Eisessig umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute betrug nach einmaligem Umkrystallisiren 2,7 g. Die Verbindung schmilzt bei 293°. Bei rascher Abkühlung der essigsauren Lösung krystallisirt dieselbe in glänzenden Blättchen, bei allmählichem Erkalten in langen, farblosen Nadeln. In kochendem Alkohol ist der Körper fast ganz unlöslich, dagegen löst er sich in conc. Schwefelsäure mit sehr starker rothgelber Fluorescenz. Wasser fällt anscheinend die unveränderte Substanz wieder aus. Erwärmt man die Schwefelsäurelösung, so färbt sie sich unter Verschwinden der Fluorescenz allmählich dunkler; bei Zusatz von Wasser fällt jetzt ein dunkelrother Niederschlag aus. Die Elementaranalysen dieser im V. Meyer'schen Xylolkasten getrockneten Substanz führten zur Formel des β-Naphtofluorans:

$$CO<\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O = C_{28}H_{16}O_3.$$

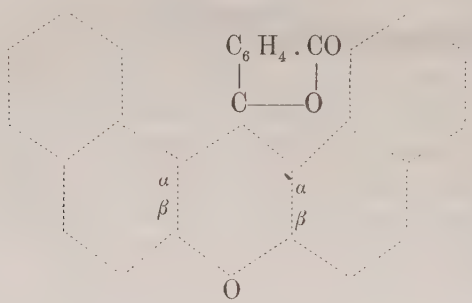
1. 0,2385 g gaben 0,73805 g CO_2 und 0,09275 g H_2O.
2. 0,2444 „ „ 0,75395 „ „ „ 0,09875 „ „

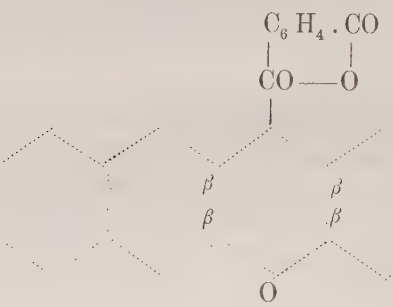
Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C 84.0	84.39	84.13 %
H 4.0.	4.32	4.48 „

Die Eigenschaften des Körpers lassen keinen Zweifel darüber, dass er eine dem Fluoran entsprechende Constitution besitzt, insbesondere, dass er auch den für dieses charakteristischen Pyronring enthält. Uebrigens könnte das β-Naphtofluoran der Theorie nach in drei isomeren

Modificationen, zwei symmetrischen und einer unsymmetrischen, auftreten. Die Constitutionen derselben werden durch folgende Formeln veranschaulicht:

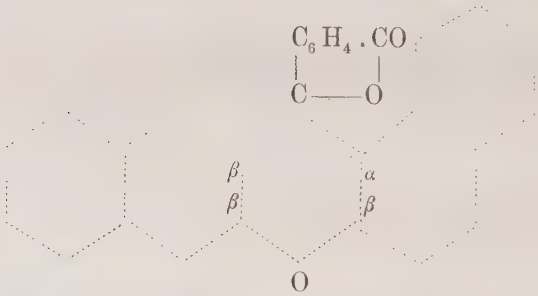
1.





2.

3.



Das β-Naphtol scheint aber, wie aus der Chemie der Naphtolazofarbstoffe bekannt ist, wenig Neigung zur Bildung von Derivaten zu besitzen, in denen der Substituent in die zweite β-Stellung eintritt. Letzteres wäre aber in den Verbindungen der Fall, deren Constitution durch die Formeln 2 und 3 zum Ausdruck gebracht wird,

weshalb ihre Existenz in Zweifel gestellt werden muss. Das Auftreten mehrerer β-Naphtofluorane ist auch bis jetzt nie beobachtet worden.

Isomer mit dem β-Naphtofluoran ist das schon mehrfach erwähnte Anhydrid, welches Grabowski durch Kochen von α-Naphtol mit Phtalsäureanhydrid erhielt, und welches man passend als α-Naphtofluoran bezeichnen kann. Zur Vergleichung mit der β-Verbindung habe ich auch den Grabowski'schen Körper dargestellt.

α-Naphtofluoran.

1. Mol. Phtalsäureanhydrid und 2. Mol. α-Naphtol wurden eine Stunde im Oelbade auf 280° erwärmt. Die zähe schwarzbraune Schmelze wurde dann mehrere Male mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wodurch sie eine körnige Structur und gelbe Farbe annahm. Nachdem sie dann durch Behandeln mit Alkohol von anhaftenden Unreinigkeiten befreit war, wurde sie wiederholt aus Xylol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Die Substanz schiesst aus kochendem Xylol in farblosen glänzenden Blättchen oder breiten Nadeln an. Die Ausbeuten waren sehr viel besser, als bei der Darstellung der β-Verbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 300°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 160° getrocknet.

Analyse:

0,2374 g gaben 0,7329 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

Die daraus berechnete Zusammensetzung stimmt mit der von Grabowski ermittelten vollkommen überein:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{28}H_{16}O_3$	
C 84,0	84,19 %
H 4,0.	3,94 „

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das α-Naphtofluoran mit gelbrother Farbe, auffallender Weise aber fast ohne Fluorescenz. Aus der erhitzten Schwefelsäurelösung fällt beim Zusatz von Wasser, wie schon Grabowski

angiebt, ein dunkelrother Körper aus. Zuweilen entsteht hierbei zunächst eine kirschrothe Lösung, aus welcher sich erst allmählich dunkelrothe Flocken abscheiden. Das α-Naphtofluoran kann nur in einer Modification von symmetrischer Structur auftreten. Das Fehlen einer starken Fluorescenz seiner Schwefelsäurelösung ist sehr wahrscheinlich die Folge einer bereits in der Kälte eintretenden chemischen Umwandlung. Verliert doch auch die Schwefelsäurelösung des β-Naphtofluorans bei gelindem Erwärmen ihre Fluorescenz. Auch die Hydofluoransäure,[1] welche doch unzweifelhaft den Pyronring enthält, zeigt in schwefelsaurer Lösung keine Fluorescenz; sie löst sich erst bei gelindem Erwärmen mit rother Farbe, wobei sie aber in das entsprechende Phtalidin verwandelt wird.

Nicht ohne Schwierigkeiten gelang es Baeyer, die Phtaleïne als Derivate des Triphenylmethans zu charakterisiren. Verschiedene Versuche, die Richtigkeit dieser Auffassung direct zu beweisen, hatten nicht zum Ziele geführt; eine sichere Entscheidung aber wurde endlich auf einem indirecten Wege erzielt.

Durch Einwirkung von Benzol auf Phtalsäurechlorid hatten Friedel und Crafts[2] eine Substanz erhalten, welche man als das Phtaleïn des Benzols betrachten kann und welche mit dem Namen Phtalophenon bezeichnet worden ist. Durch Reduction desselben mit Zinkstaub in alkalischer Lösung erhielt Baeyer die Triphenylmethancarbonsäure:

$$\begin{array}{l} C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_4.CO.O \end{cases} \end{array} + H_2 = HC\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_4.COOH. \end{cases}$$

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **25**, 1388, 2119.

[2] Compt. rend. 1877. 11. Juni.

Letztere zerfällt beim Erhitzen mit Barythydrat in Kohlensäure und Triphenylmethan.

Hiermit ist die Beziehung des Phtalophenons zum Triphenylmethan mit Sicherheit erwiesen. Da es im Fernern gelang, das Phtalophenon durch Nitriren, Amidiren und Behandlung des Amides mit salpetriger Säure in Phenolphtaleïn überzuführen, so ist hiermit der Beweis für die Zugehörigkeit auch des Phenolphtaleïns zur Triphenylmethangruppe erbracht. Für das Fluoresceïn wurde dieselbe aus Analogie erschlossen.

Bei der grossen Verschiedenheit der Fluoresceïne von den übrigen Phtaleïnen erscheint es aber von Bedeutung, den directen Nachweis zu führen, dass das Fluoresceïn ein Triphenylmethanderivat ist. Zu diesem Zwecke ging ich von dem Fluoran aus, welches, wie oben erörtert, als Muttersubstanz der Fluoresceïne zu betrachten ist. Dasselbe bildet sich als alkaliunlöslicher Rückstand bei der Darstellung des Phenolphtaleïns und ist, da die Phenolphtaleïnschmelze in der Technik, wenn auch nur vereinzelt, in Angriff genommen wird, leicht in genügender Menge zu erhalten. Von der Clayton Aniline Co. in Manchester wurde ein solcher Rückstand bereitwilligst zur Verfügung gestellt. Durch Auskochen desselben mit Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren unter Zuhülfenahme von Thierkohle wird das Fluoran in Gestalt von breiten, glänzenden Nadeln erhalten, welche bei 180° schmelzen. Diese bildeten das Ausgangsmaterial nachstehender Untersuchungen.

1. Verhalten zu Zinkstaub und Natronkalk.

Je 20 g Fluoran
120 „ Zinkstaub
120 „ Natronkalk

wurden in schwerschmelzbaren Glasretorten der Destillation unterworfen. Es ging ein öliges Product über, das im Retortenhalse zu einer gelbrothen krystallinischen Masse

erstarrte. Aus 50 g Fluoran resultirten etwa 12 g des Destillates. Durch dreimaliges Umkrystallisiren desselben aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle wurde ein in schönen blassgelben Nadeln krystallisirender Körper vom constanten Schmelzpunkt 145° erhalten. Bei der Analyse lieferte er folgende Zahlen, die zur Formel $C_{19}H_{14}$ passen:

0,2715 g gaben 0,9359 g CO_2 und 0,1430 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 94,2	93,99 %
H 5,8.	5,85 %.

Der Schmelzpunkt, die Reactionen sowie die Elementaranalyse setzten es ausser Zweifel, dass ich das Diphenylenphenylmethan

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,C_6H_5$$

in Händen hatte. Dieser Kohlenwasserstoff ist schon seit längerer Zeit bekannt.

Nach Hemilian[1] liefert das Triphenylmethanchlorid beim Erhitzen über 200° unter Salzsäureentwicklung einen Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$, welchen derselbe damals wegen des anscheinend glatten Verlaufs der Reaction für Diphenylphenylenmethan hielt.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CCl = HCl + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = C_6H_4.$$

E. u. O. Fischer[2] wiederholten diesen Versuch mit grösseren Mengen Materials. Sie erhielten denselben Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$. Er zeigte den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Diphenylenphenylmethans. Dasselbe war kurz vorher von Hemilian[3] durch Erhitzen von Fluorenalkohol mit Benzol und Phosphorpentoxyd auf 140—150° erhalten.

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 7. 1208.
[2] Lieb. Ann. 194, 255. Ber. 11. 613.
[3] Ber. d. chem. Ges. 11. 202.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH.OH + H.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH.C_6H_5 + H_2O.$$

Durch diese Synthese ist die Constitution des Diphenylenphenylmethans unzweideutig bestimmt worden.

Nach Hemilian[1] entsteht aus Triphenylmethanchlorid durch Salzsäureabspaltung zunächst Diphenylphenylenmethan, welches nicht existenzfähig ist und durch intramoleculare Umlagerung in das isomere, aus Fluorenalkohol und Benzol durch Wasseraustritt entstehende, Diphenylenphenylmethan übergeht:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=C_6H_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH.C_6H_5.$$

Letzteres lässt sich nach H. Schwarz[2] auch durch Destilliren von Monobromtriphenylmethan darstellen. Bei Gelegenheit eines Versuches von Diphenylenphenylmethan durch Trinitirung und Amidirung direct zum Pararosanilin zu gelangen, fand derselbe eine für das Diphenylenphenylmethan charakteristische Reaction: Löst man dasselbe in rauchender Salpetersäure und setzt dann Wasser hinzu, so fällt ein Nitroproduct in gelben Flocken aus. Diese lösen sich in Alkohol; einige Tropfen Ammoniak bringen dann in der alkoholischen Lösung eine grünblaue Färbung hervor, die aber nach kurzem Stehen an der Luft wieder verblasst. Diese Reaction zeigt auch der aus dem Fluoran erhaltene Kohlenwasserstoff in ausgezeichneter Weise.

Ferner erwähnt Schwarz einer wenig intensiven Violetfärbung, welche eintritt, wenn die heisse alkoholische Lösung des Nitroproductes mit Zink und Salzsäure versetzt wird. Auch diese konnte ich beobachten; freilich zeigte sie sich erst nach längerer Zeit und überaus schwach.

Hemilian[3] erhielt durch Oxydation des Diphenylen-

[1] Ber. d. chem Ges. 11. 838.
[2] Ber. d. chem. Ges. 14. 1522.
[3] Ber. d. chem. Ges. 11. 838.

phenylmethans mit Kaliumchromat-Schwefelsäuremischung die o-Benzoylbenzoësäure. Um meinen Kohlenwasserstoff endgültig mit dem Diphenylenphenylmethan zu identificiren, habe ich genau nach der Angabe von W. Hemilian einen Oxydationsversuch durchgeführt, wobei ich die Bildung derselben Säure bestätigen konnte.

Erwärmt man den Kohlenwasserstoff mit einer Mischung von $K_2 Cr_2 O_7$ und $H_2 SO_4$, so entweicht unter Aufschäumen viel CO_2. Das entstandene Oxydationsproduct wurde mit wenig Wasser gewaschen und mit Sodalösung ausgekocht. Aus der Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die gebildete Säure mit Aether ausgeschüttelt. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, welche lufttrocken bei 92—94° schmelzen. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade, wobei sie Krystallwasser verliert, wurde der Schmelzpunkt bei 126—128° gefunden.

Diese Beobachtungen sind in vollster Uebereinstimmung mit den Angaben von Hemilian.

Die Bildung des Diphenylenphenylmethan bei der Destillation des Fluorans mit Zinkstaub und Natronkalk wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{array}{l} C_6 H_4 . C \left< \begin{array}{l} C_6 H_4 \\ C_6 H_4 \end{array} \right> O \\ | \qquad\quad | \\ CO - O \end{array} + 2H_2$$

$$= C_6 H_5 . CH \left< \begin{array}{l} C_6 H_4 \\ C_6 H_4 \end{array} \right> + H_2O + CO_2.$$

Diese Reaction lieferte also das gewünschte Resultat. Durch sie wurde zum ersten Male der directe Nachweis geführt für die Zugehörigkeit der Fluoresceïnkörper zur Triphenylmethangruppe. Diese Thatsache darf als eine wesentliche Ergänzung der früheren Untersuchungen über die Constitution der wichtigen Körperklasse betrachtet werden.

Eine Mischung von Zinkstaub und Natronkalk besitzt eine bedeutend energischere Reductionswirkung, als der Zinkstaub allein. Während bei obiger Reaction das im

Pyronring enthaltene Sauerstoffatom entfernt und durch eine Diphenylbindung ersetzt wird, bleibt beim Destilliren von Xanthon über Zinkstaub allein der Pyronring unangegriffen, und aus dem Xanthon bildet sich kein Kohlenwasserstoff, sondern Diphenylenmethanoxyd:

$$CH_2<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O.$$

Wir haben deshalb auch das Fluoran mit Zinkstaub allein destillirt. Würde hier die reducirende Wirkung, wie bei der Destillation des Xanthons über Zinkstaub, entsprechend gelinder sein, so müsste ein Diphenylenphenylmethanoxyd $C_6H_5.CH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O$ entstehen.

2. Verhalten zu Zinkstaub.

Je 20 g Fluoran
200 „ Zinkstaub

wurden in schwer schmelzbaren Glasretorten destillirt. Gleich nach Beginn der Destillation zeigte sich eine überraschende Erscheinung: Der obere, mit den Dämpfen der flüchtigen Producte gefüllte Theil der Retorte leuchtete in lebhaft grüngelbem Fluorescenzlichte. — Die Dämpfe verdichteten sich zu einem öligen Producte, welches bald krystallinisch erstarrte. Bei der Destillation ging anfangs ein gelbes, später ein röthliches Destillat über. Ein einheitliches, aus Diphenylenphenylmethanoxyd bestehendes Product war, wie anfangs erwartet wurde, nicht entstanden. Das Destillat erwies sich als eine Mischung von wenigstens drei verschiedenen Körpern, deren Trennung erhebliche Schwierigkeiten bot und bedeutende Substanzverluste mit sich brachte, so dass bis jetzt erst eine theilweise Untersuchung möglich gewesen ist. Durch Alkohol, selbst nach fünfmaligem Umkrystallisiren, war eine Trennung des erhaltenen Productes in seine Bestandtheile auch nicht annähernd erreicht, wie der zwischen 102—126° schwankende Schmelzpunkt zeigte. Endlich gelang es durch

Anwendung von Ligroïn (Siedepunkt 90—135°) eines der Reactionsproducte zu isoliren. In heissem Ligroïn ist das Destillat sehr leicht löslich. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheiden sich zunächst grosse Krystalle von hexagonal-rhomboëdrischem Habitus aus, sodann feine goldgelbe Blättchen. Sowie die Ausscheidung der letzteren beginnt, wird die Lösung von den Rhomboëdern abgegossen. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation gelang es so, die Rhomboëder rein zu erhalten. Die Reinheit derselben erwies sich durch den einheitlichen Habitus der Krystalle, sowie durch den constanten Schmelzpunkt. Die rothe Farbe, mit welcher sich das Destillat in concentrirter Schwefelsäure löste, sowie die grüngelbe Fluorescenz, welche dasselbe in ätherischer Lösung zeigte, verschwanden allmählich mit zunehmender Reinheit der Rhomboëder. Beide Erscheinungen kommen dem zweiten Reactionsproducte zu.

Bei genauerer Betrachtung der Rhomboëder zeigte sich, dass dieselben nicht aus einzelnen Krystallindividuen bestehen, sondern regelmässig angeordnete Aggregate kleiner Rhomboëder darstellen. In Aether, Benzol und heissem Ligroïn sind sie ausserordentlich leicht löslich mit schwach gelber Farbe und ohne Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte kaum, beim Erwärmen leichter, mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 135—137°. Aus heissem Alkohol schiessen die Rhomboëder beim Erkalten in Nadeln an.

Analysen:

1. 0,2460 g gaben 0,7949 g CO_2 und 0,1320 g H_2O.
2. 0,24375 g „ 0,78885 „ „ „ 0,1240 g „ .

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{20}H_{16}O$	$C_{19}H_{14}O$	I.	II.
C	88,23	88,37	88,12	88,26 %
H	5,83	5,42.	5,96	5,65 %.

Die obigen, durch die Analyse ermittelten Zahlen stimmen nahezu gleich gut zu den Formeln $C_{20}H_{16}O$ und $C_{19}H_{14}O$. Es ist hiernach von grosser Wahrscheinlichkeit, dass in den Rhomboëdern das Diphenylenphenylmethanoxyd

$$C_6H_5.CH<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O$$

vorliegt, welches der empirischen Formel $C_{19}H_{14}O$ entspricht. Doch ist diese Annahme einstweilen noch hypothetisch und bedarf zu ihrer Bestätigung weiterer Versuche. Wahrscheinlich entsteht bei der Reduction des Fluorans auf pyrogenem Wege zunächst das Diphenylenphenylmethanoxyd, welches unter dem Einflusse des stärker reducirend wirkenden Gemisches von Zinkstaub und Natronkalk durch Entfernung des im Pyronringe stehenden Sauerstoffatoms in Diphenylenphenylmethan übergeht.

Das zweite Reductionsproduct, welches sich bei der Destillation des Fluorans mit Zinkstaub bildet, krystallisirt aus den von den rhomboëdrischen Krystallen abgegossenen Mutterlaugen. Es liess sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol rein erhalten und bildet goldgelbe, helianthinähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt 150—152°, welche sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit schön kirschrother Farbe, in Aether mit überaus starker grüngelber Fluorescenz lösen. Wird die Verbindung im Röhrchen erhitzt, so bildet sich ein stark grün fluorescirender Dampf. Sie ist also die Ursache der bei dem Beginn der Destillation von Fluoran mit Zinkstaub auftretenden Fluorescenzerscheinung.

Die elementare Zusammensetzung dieser interessanten Verbindung konnte bis jetzt nicht mit Bestimmtheit ermittelt werden, da nach der Reinigung die Menge zu sehr zusammengeschmolzen war. Die eine mit ihr ausgeführte Analyse führte zu Zahlen, die auf die Formel $C_{20}H_{12}O$ hinweisen:

Analyse:

1. 0,1950 g gaben 0,6445 g CO_2 und 0,08295 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{12}O$	
C 89,55	90,14 %
H 4,47.	4,72 „

Die auffallenden Eigenschaften des Körpers, seine starke Fluorescenz in ätherischer Lösung, sowie die rothe Färbung, die er der concentrirten Schwefelsäure ertheilt, weisen auf eine phtalidinartige Structur hin. Nach der Analyse könnte er ein Phenylanthranol sein, in welchem, wie im Diphenylenphenylmethan, zwei Benzolkerne zu einem Diphenylcomplex zusammen getreten sind. Doch erscheint es nicht rathsam, in nähere Erörterungen über die Natur der Blättchen einzugehen, bis weiteres experimentelles Material herbeigeschafft worden ist.

Das dritte Reductionsproduct wurde aus den letzten Mutterlaugen durch Verdunsten des Methylalkohols in Form gelblicher breiter Nadeln erhalten, jedoch in so geringer Menge, dass eine sichere Reinigung und nähere Untersuchung noch nicht möglich war.

Es schien nun zunächst wünschenswerth, zu prüfen, ob in den, durch die Destillation von Fluoran mit Zinkstaub erhaltenen Krystallen von rhomboëdrischem Habitus, das dabei vermuthlich entstehende Diphenylenphenylmethanoxyd vorliegt. Zur Begründung dieser Ansicht erschien es am geeignetsten, das Diphenylenphenylmethanoxyd auf einem andern Wege synthetisch herzustellen und seine Identität mit den rhomboëdrischen Krystallen zu beweisen. Eine Darstellung wäre sehr wahrscheinlich ausführbar analog der Hemilian'schen Synthese des Diphenylenphenylmethans aus Fluorenalkohol und Benzol:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH.OH + H.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH.C_6H_5 + H_2O.$$

Fluorenalkohol, Diphenylenphenylmethan,

wenn es gelänge, das bisher nicht bekannte Hydrol des Xanthons

$$O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH.OH$$

darzustellen. Eine Condensation desselben mit Benzol könnte dann zum Diphenylenphenylmethanoxyd führen. Die Reaction müsste im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH.OH+H.C_6H_5=O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH.C_6H_5+H_2O.$$

Um diesen Gedankengang experimentell zu prüfen, wurde zunächst das Hydrol des Xanthons, welches man zweckmässig mit dem Namen Xanthydrol belegen dürfte, dargestellt. Die Darstellung desselben schien am leichtesten ausführbar zu sein nach der allgemeinen Bildungsweise der secundären Alkohole durch Reduction der Ketone von gleicher Kohlenstoffzahl mit nascirendem Wasserstoff. Das dem Xanthydrol entsprechende Keton, das Diphenylenketonoxyd oder Xanthon bereitete ich sowohl aus Salol nach der Methode von Seifert[1], als auch aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid[2]. Die letztere Darstellungsweise, welche von Perkin sen. herrührt, lieferte ein bedeutend reineres Product und ihre Anwendung ist deshalb empfehlenswerther.

Beispielsweise wurden 100 g Salicylsäure und 100 g Essigsäureanhydrid 6—8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wurde aus einer Retorte destillirt. Bei der Destillation tritt, nachdem Essigsäure und Essigsäureanhydrid übergegangen sind, bei weiterer Temperatursteigerung unter Entwickelung von Kohlensäure starkes Schäumen ein. Perkin nimmt an, dass beim Kochen zunächst das Anhydrid der Salicylsäure entsteht, welches

[1] Journ. f. pr. Chem. [2] 31, 478.

[2] Ber. d. chem. Ges. 16, 339.

erst bei der Destillation in Kohlensäure und Xanthon zerfällt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\|\\O\end{matrix} + \begin{matrix}O\\|\\OC\end{matrix}>C_6H_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>C_6H_4 + CO_2.$$

Die Ausbeuten waren verhältnissmässig gering. Aus dem Destillationsproduct, welches beim Erhalten krystallinisch erstarrte, wurden nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 17,5 g reine Nadeln von fast weisser Farbe erhalten.

Xanthydrol.

Das Xanthon wird durch hydrirende Mischungen leicht angegriffen. R. Richter[1] hat schon vor längerer Zeit eine Reduction desselben mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung ausgeführt. Derselbe erhielt aber dabei einen Körper, welchen er als eine Verbindung von Xanthon mit Diphenylenmethanoxyd [$C_{13}H_8O_2 + C_{13}H_{10}O$] ansah. Dessen ungeachtet wiederholte ich diese Reaction, in der Hoffnung zum Xanthydrol zu gelangen.

Bei den ersten Versuchen behandelte ich das Xanthon in alkoholischer Lösung und bei Wasserbadtemperatur mit Natriumamalgam; da sich aber bald zeigte, dass mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub dieselben Resultate erhalten wurden, so blieb ich schliesslich hierbei stehen.

10 g Xanthon
40 „ Aetznatron
400 ccm Alkohol

wurden am Rückflusskühler gekocht und nach und nach kleine Mengen von Zinkstaub zugesetzt, sodass immer ein unangegriffener Antheil desselben vorhanden war. Die Flüssigkeit nahm hierbei vorübergehend eine rothviolette Färbung an, die aber bald im Verlaufe der Reaction ver-

[1] Journ. f. pr. Chem. [2] 28, 290.

schwand. Nachdem der Versuch einen Tag lang fortgesetzt war, wurde die Flüssigkeit in viel kaltes Wasser gegossen. Hierbei scheidet sich das Reactionsproduct in feinen, weissen, mikroskopischen Nadeln aus, welche abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurden. Seine Menge betrug in einem Falle 7 g. Bei der zum Zwecke der Reinigung vorgenommenen Umkrystallisation aus heissem Ligroïn erfährt die Substanz eine eigenthümliche Veränderung, von welcher nachher die Rede sein wird. Es musste deshalb eine andere Reinigungsmethode in Anwendung kommen. Die Verbindung wurde in kochendem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung in kaltes Wasser hinein filtrirt. Durch zwei bis dreifaches Wiederholen dieser Operation wurde der Körper in reinem Zustande erhalten. Er stellt nun in der That den, dem Xanthon entsprechenden, secundären Alkohol $C_{13}H_{10}O_2$ dar; ist also aus dem Xanthon durch Anlagerung zweier Wasserstoffatome hervorgegangen. Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CO + H_2 = O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH.OH.$$

Xanthon. Xanthydrol.

Die Analysen der bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuumexsiccator bis zu constantem Gewicht getrockneten Substanz führten zur Formel des Xanthydrols:

Analysen:

1. 0,2301 g gaben 0,6677 g CO_2 und 0,1033 g H_2O
2. 0,2443 „ „ 0,7061 „ „ „ 0,1131 „ „

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_{10}O_2$	I.	II.
C 78,79	79,13	78,82%
H 5,05	4,99	5,14 „.

Die erste Analyse wurde ausgeführt nach zweimaligem, die zweite nach dreimaligem Umlösen der Substanz in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser.

Das Xanthydrol löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz war sehr unscharf, da beim Schmelzen eine Veränderung eintritt. Es scheint aber, dass derselbe bei 122—124° liegt; meist wurde er indessen weit höher — gegen 200° — und durchaus nicht scharf gefunden.

Das Xanthydrol zeichnet sich durch grosse Unbeständigkeit aus. Bei längerem Erwärmen, schon auf dem Wasserbade, nimmt es eine röthliche Färbung an. Es besitzt grosse Neigung, sich durch Oxydation wieder in Xanthon zurückzuverwandeln. Bei einem Versuche, es im Xylolbade zu trocknen, fand sich nach kurzer Zeit der Deckel des Trockenapparates mit zahlreichen Nadeln von sublimirtem Xanthon besetzt. Dasselbe wurde durch den Schmelzpunkt und die Schwefelsäurereaction erkannt. Aus diesem Grunde musste das Trocknen im Vacuumexsiccator ausgeführt werden.

Bemerkenswerth ist das

Verhalten des Xanthydrols beim Kochen mit Eisessig.

5 g Xanthydrol wurden in Eisessig gelöst und $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser schieden sich weisse Krystalle aus, welche abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es zeigte sich, dass kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge zweier Körper vorlag. Aus der heiss gesättigten Lösung in Alkohol krystallisirten zunächst lange Nadeln aus; dann aus den Mutterlaugen rhombische Tafeln. Die letzteren waren noch stark mit Nadeln vermischt. Durch Auswaschen mit kaltem Petroleumbenzin (Siedepunkt 30—95°), in welchem die Nadeln fast unlöslich waren, liess sich eine Trennung ausführen. Die Blättchen gingen in Lösung. Die Lösung wurde verdunstet und der Rückstand aus Essigester umkrystallisirt.

Die durch die Elementaranalyse der Nadeln ermittelten Zahlen passen auf die Formel des Xanthons:

$$CO<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O.$$

Analyse:

0,2145 g gaben 0,62805 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_8O_2$	
C 79,59	79,85 %
H 4,1	4,25 „ .

Die Nadeln zeigen alle die für Xanthon charakteristischen Eigenschaften. Sie lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz und schmelzen bei 173°.

Die aus dem Reactionsgemisch isolirten Blättchen wurden durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Essigester leicht rein erhalten. Die Elementaranalyse, der Schmelzpunkt und die Reactionen zeigte, dass ich das Diphenylenmethanoxyd

$$CH_2<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O$$

vor mir hatte, für welches v. Kostanecki[1] sehr passend den Namen Xanthen in Vorschlag gebracht hat.

Analyse:

0,2221 g gaben 0,6953 g CO_2 und 0,1076 g H_2O.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{13}H_{10}O$	
C 85,71	85,38
H 5,49.	5,38.

Die Blättchen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 100°.

[1] Ber. d. chem. Ges. **26.** 71.

Das Xanthydrol verwandelt sich beim Kochen in Eisessig also in Xanthon und Xanthen:

$$2\,O{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}CH.OH = O{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}CO$$

Xanthydrol. Xanthon.

$$+\,O{<}\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}{>}CH_2 + H_2O.$$

Xanthen.

Xanthydroläther.

Wie bereits oben erwähnt, erleidet das Xanthydrol beim Kochen mit Ligroïn eine sehr auffallende Veränderung. In heissem Ligroïn ist dasselbe ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in langen Nadeln wieder ab. Der Versuch dies Verhalten zur Reinigung zu benutzen, führte aber zu der Beobachtung, dass neben den Nadeln weisse, warzenartige, in Ligroïn viel schwerer lösliche Krystalle auftraten, welche sich bei jeder Umkrystallisation vermehrten. Ihre Menge war abhängig von der Dauer des Kochens in Ligroïn. Um eine vollständige Umwandlung des Xanthydrols in den warzenartig krystallisirenden Körper herbeizuführen, wurde eine gewisse Menge Xanthydrol zwei Tage lang am Rückflusskühler mit Ligroïn (Siedepunkt 100—150°) gekocht. Nach dieser Zeit hatten sich die Nadeln vollständig in die, in Ligroïn fast unlöslichen Warzen verwandelt, welche zum Zwecke der Reinigung aus Xylol umkrystallisirt wurden. Aus letzterem scheiden sie sich beim Erkalten in stark glänzenden, dicken und kurzen Krystallen ab. Da beim Erhitzen im Xylolkasten schon eine Zersetzung derselben stattfand, wurden sie bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuumexsiccator getrocknet.

Die Analysen führten zur Formel $C_{26}H_{18}O_3$.

Analysen:

1. 0,2212 g gaben 0,67285 g CO_2 und 0,09815 g H_2O.
2. 0,2200 „ „ 0,66825 „ „ „ 0,0951 „ „ .

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{18}O_3$	I.	II.
C 82,54	82,95	82,84 %
H 4,76.	4,93	4,80 „

Der Körper ist daher durch Condensation zweier Moleküle Xanthydrol unter Abspaltung von Wasser entstanden:

$$2\ C_{13}H_{10}O_2 - H_2O = C_{26}H_{18}O_3.$$

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass derselbe den Aether des Xanthydrols darstellt:

$$O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH\,.\,O\,.\,HC<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>O.$$

Der Xanthydroläther ist in Alkohol und Aether kaum löslich, in Chloroform und Eisessig löst er sich dagegen sehr leicht. Sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 200 °. In concentrirter Schwefelsäure zeigt er dieselbe grüne Fluorescenz wie das Xanthydrol.

Die leichte Aetherificirbarkeit theilt das Xanthydrol mit den verwandten Alkoholen, dem Fluorenalkohol und dem Benzhydrol. Letztere gehen schon beim Erhitzen für sich in ihre entsprechenden Aether über. Auch das Xanthydrol verwandelt sich beim Schmelzen glatt unter Wasserabspaltung in den Xanthydroläther, wie durch folgenden Versuch bestätigt wird.

Im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknetes Xanthydrol wurde einen Tag im Xylolbade, in einem nicht vollständig verschlossenen Kolben erhitzt. Bei unbeschränktem Luftzutritt würde eine Oxydation des Xanthydrols stattfinden. Die geschmolzene, krystallinisch erstarrende Masse wurde mit Aether ausgewaschen zur Entfernung des eventuell unverändert gebliebenen Xanthydrols. Sie krystallisirte aus Xylol in den für den Xanthydroläther charakteristischen Krystallen. Dass in der That der Xanthydroläther vorlag, wurde durch die Eigen-

schaften der Verbindung und die Elementaranalyse bestätigt:

Analyse:

0,2289 g gaben 0,69495 g CO_2 und 0,1000 g H_2O.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet für: $C_{26}H_{18}O_3$	Gefunden:
C 82,54	82,80 %
H 4,76.	4,86 %.

Die Ausbeute an Xanthydroläther bei dieser Reaction stimmt mit der theoretischen fast genau überein.

In einem besonderen Versuche wurde der durch die Wasserabspaltung bewirkte Gewichtsverlust quantitativ bestimmt:

6,1 g Xanthydrol gaben durch längeres Schmelzen, wie oben näher angegeben, 5,8 g Xanthydroläther. Der Verlust beträgt demnach $6,1 - 5,8 = 0,3$ g oder:

Berechnet:	Gefunden:
Gewichtsverlust 4,5.	4,9 %.

Den Xanthydroläther hat schon vor längerer Zeit R. Richter in Händen gehabt, ihm aber eine ganz andere Constitution zugeschrieben. Die bereits oben erwähnte Substanz, welche derselbe durch Behandeln einer Auflösung von Xanthon in 45procentigem Alkohol mit Natriumamalgam und Krystallisation aus Chloroform erhielt, ist, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht, mit dem Xanthydroläther identisch. Richter hat aber den Körper nicht als Xanthydroläther, sondern als eine Verbindung von Xanthon und Xanthen angesehen, $[C_{13}H_8O_2 + C_{13}H_{10}O]$ welche freilich dieselbe empirische Formel $C_{26}H_{18}O_3$ besitzen würde.

Um die Identität beider zu beweisen, habe ich den Körper genau nach dem Verfahren von Richter dargestellt.

Xanthon wird in 45procentigem Alkohol auf dem siedenden Wasserbad gelöst und dazu in kleinen Mengen

frisch bereitetes Natriumamalgam nach und nach so lange zugegeben, bis Wasserstoff lebhaft entweicht. Nach längerer Einwirkung schieden sich bei dem Erkalten Krystalle aus, welche mit Schwefelsäure nicht mehr die Xanthonreaction, sondern eine gelbe Lösung mit grüner Fluorescenz gaben. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurden die Krystalle von der alkalischen Lösung abfiltrirt, ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Nachdem dieselben durch Auflösen in Alkohol und Eingiessen der Lösung in Wasser gereinigt waren, zeigten sie die Eigenschaften des Xanthydrols. Als ich sie aber, entsprechend dem Richter'schen Versuche, aus Chloroform umkrystallisirte, veränderten sie sich nach längerer Berührung mit dem Lösungsmittel, und statt der feinen Nadeln wurde der Aether in seinen charakteristischen, warzenförmigen Krystallen erhalten.

Auch bei Richter's Art zu operiren entsteht daher zuerst Xanthydrol, welches aber durch die von ihm angewendeten Reinigungsmittel ätherificirt sind.

Verhalten des Xanthydrols beim Schmelzen bei 200 °.

Eine gewisse Menge Xanthydrol wurde in einem kleinen Kolben 1 Tag im Oelbade genau auf der Temperatur von 200 ° gehalten. Die hierbei in den Hals des Kolbens sublimirenden langen Nadeln erwiesen sich als Xanthon. Am Boden des Kolbens blieb eine blaugraue, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse zurück, aus welcher nach dem Umkrystallisiren aus Amylalkohol feine weisse Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 204 ° erhalten wurden. Dieselben sind in Alkohol schwer löslich. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich in der Kälte kaum, beim Erwärmen mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Die Analysen führten zu Zahlen, welche nahezu gleich gut auf die Formeln $C_{26}H_{18}O_2$ und $C_{26}H_{16}O_2$ passen:

Analysen:

1. 0,25045 g gaben 0,79370 g CO_2 und 0,11175 g H_2O.
2. 0,2231 „ „ 0,7052 „ „ „ 0,09885 „ „

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{26}H_{18}O_2$	$C_{26}H_{16}O_2$	I.	II.
C	86,18	86,67	86,42	86,20
H	4,97.	4,44.	4,95.	4,92.

Die zweite Formel unterscheidet sich von derjenigen des Xanthydroläthers nur um die Elemente von 1 Molekül Wasser, und ist daher a priori wohl als die wahrscheinlichere anzusehen. Doch lässt sich die Constitution und selbst die empirische Formel der Verbindung auf Grund der blossen Elementaranalyse nicht bestimmen.

Eine Reihe von Versuchen, das Xanthydrol mit Benzol zu condensiren, um so die Synthese des Diphenylenphenylmethans zu bewirken, scheiterten an dem Umstande, dass das Xanthydrol beim Zusatze der zu der Condensation erforderlichen, wasserabspaltenden Mittel stets in Xanthon und Xanthen gespalten wurde. Versuche, welche in der Absicht angestellt wurden, die OH-Gruppe des Xanthydrols durch Halogene zu ersetzen, um mit den Halogenderivaten die Synthese auszuführen, ergaben ebenfalls in Folge der Unbeständigkeit des Xanthydrols bis jetzt kein Resultat.

Ueber das Verhalten des Phenylhydrazins zu Lactonen.

Das Phenylhydrazin ist ein sehr wichtiges und empfindliches Reagens auf Aldehyde und Ketone, mit welchen es unter Wasseraustritt Condensationsproducte bildet. Letztere sind meist krystallinisch und eignen sich daher vortrefflich zur Charakterisirung und Erkennung der Aldehyde und Ketone.

Vor einigen Jahren haben V. Meyer und F. Münchmeyer[1] die Beobachtung gemacht, dass auch gewisse Lactone sich mit Phenyhydrazin verbinden. Aus dieser Thatsache zogen dieselben den Schluss, dass das Phenylhydrazin als sicheres Reagens auf Aldehyde und Ketone, wie es Emil Fischer vorgeschlagen hat, nicht angewendet werden könne. W. Wislicenus[2], welcher die Reaction am Phtalid und Valerolacton genauer verfolgte, constatirte indessen, dass das freie Phenylhydrazin sich zwar mit diesen Lactonen verbindet, dass aber die Einwirkung in anderm Sinne erfolgt, als bei Aldehyden und Ketonen. Während letztere sich unter Wasseraustritt mit Phenylhydrazin zu Condensationsproducten vereinigen, sind die Phenylhydrazinverbindungen des Phtalids und Valerolactons Additionsproducte. Auch sind die Lactonderivate nach Wislicenus durch ihre Unbeständigkeit gegen Alkalien leicht von den Condensationsproducten der Aldehyde und Ketone zu unterscheiden, und es wäre in Folge dessen die Brauchbarkeit des Phenylhydrazins als Reagens auf Lactone nicht beeinträchtigt. Doch schien es von Interesse, diese Frage durch weitere Untersuchungen experimentell zu prüfen.

Da das Fluoran zu den Lactonen gehört, lag es nahe, sein Verhalten gegen Phenylhydrazin kennen zu lernen.

Fluoranphenylhydrazon.

1 Theil Fluoran und $1^1/_2$ Theile Phenylhydrazin wurden in einem kleinen Kolben mehrere Stunden in schwachem Sieden erhalten. Das Ende der Reaction konnte leicht am krystallinischen Erstarren der Masse nach Entfernung der Flamme erkannt werden. Das Reactionsproduct wurde zur Trennung vom überschüssigen Phenylhydrazin, sowie von dem etwa nicht in Reaction

[1] Ber. d. chem. Ges. **19**, 1706, 2132.

[2] Ber. d. chem. Ges. **20**, 401.

getretenen Fluoran, mehrere Male mit Alkohol ausgekocht, in welchem die Phenylhydrazinverbindung kaum löslich ist. Die hierbei zurückbleibende krystallinische weisse Masse wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Xylol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 285—287° erhalten. Die Nadeln schmelzen unter Zersetzung und lösen sich ähnlich dem Fluoran in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Eine Spur eines Oxydationsmittels, z. B. Eisenchlorid bringt jedoch in der Schwefelsäurelösung nach einigem Stehen oder bei gelindem Erwärmen eine schön kirschrothe Färbung hervor. Diese Reaction fand Bülow bei den Säurehydraziden. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus der Lösung ein schmutzig-blauer Niederschlag aus, welcher sich beim Schütteln mit Aether, in diesem mit rother Farbe löst. Letztere Lösung verblasst aber schon nach kurzer Zeit. Beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien findet keine Zersetzung der Substanz statt.

Auffallender Weise führten die Analysen nicht zur Formel eines der Phtalidverbindung entsprechenden Additionsproductes $C_{26}H_{20}N_2O_3$, sondern sie lieferten Zahlen, die zur Formel eines unter Wasseraustritt gebildeten Condensationsproductes $C_{26}H_{18}N_2O_2$ passen:

Analysen:

1. 0,22075 g gaben 0,64835 g CO_2 und 0,0916 g H_2O.
2. 0,22835 „ „ 0,6680 „ „ „ 0,0952 „ „
3. 0,2482 „ „ 0,73075 „ „ „ 0,10175 „ „
4. 0,2202 „ „ 14,3 ccm N bei 19° und 755,0 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{26}H_{20}N_2O_3$	$C_{26}H_{18}N_2O_2$	I.	II.	III.	IV.
C 76,5	80,00	80,10	79,78	80,29	—
H 4,9	4,61	4,61	4,63	4,55	—
N 6,9.	7,18.	—	—	—	7,46.

Die zur Analyse verwandte Substanz wurde im Xylolkasten getrocknet.

Dieses auffällige Ergebniss wurde Veranlassung, das Verhalten des dem Fluoran nahe verwandten Diphenylphtalids zu Phenylhydrazin zu prüfen.

Diphenylphtalidphenylhydrazon.

10 g Diphenylphtalid
15 „ Phenylhydrazin

wurden etwa 8 Stunden lang in schwachem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer zähen Masse, aus der anfangs nichts Krystallinisches erhalten werden konnte. Erst nachdem ich dieselbe, wie Wislicenus es bei der Darstellung seiner Phtalidverbindung vorschlägt, mit dem doppelten Volumen Aether versetzte, war es möglich, das Reactionsproduct von den unverändert gebliebenen Componenten zu trennen. Nach einiger Zeit schied sich aus der ätherischen Lösung eine hellgelbe, krystallinische Masse aus, welche abfiltrirt und mit etwas Aether ausgewaschen wurde. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen Reactionsproductes betrug 7 g. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Verbindung in kleinen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 230—231° erhalten. Die Analysen der im Xylolbade getrockneten Substanz führten zu einem der Fluoranverbindung entsprechenden Condensationsproducte $C_{26}H_{20}N_2O$:

Analysen:

1. 0,24125 g gaben 0,7323 g CO_2 und 0,1185 g H_2O.
2. 0,2422 „ „ 0,7387 „ „ „ 0,11865 „ „
3. 0,24835 „ „ 0,75395 „ „ „ 0,1223 „ „
4. 0,2391 „ „ 16,3 ccm N bei 21° und 746,5 mm Baromst.
5. 0,20375 „ „ 13,6 „ „ „ 19° „ 761,0 „ „

Berechnet für:		Gefunden:				
$C_{26}H_{22}N_2O_2$	$C_{26}H_{20}N_2O$	I.	II.	III.	IV.	V.
C 79,18	82,98	82,98	83,18	82,79	—	—
H 5,58	5,32	5,45	5,44	5,45	—	—
N 7,10.	7,45.	—	—	—	7,67	7,83.

Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ohne Fluorescenz. Auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid zur Schwefelsäurelösung nimmt dieselbe eine schmutzig-braune Färbung an, die aber bei längerem Stehen oder gelindem Erwärmen violet wird. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein schmutzig-blauer, flockiger Niederschlag aus, der sich in Aether mit rother Farbe löst. Diese Farbe ist etwas beständiger, als die mit der Fluoranverbindung erhaltene. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wurde keine Zersetzung beobachtet.

Um die beiden Phenylhydrazinverbindungen mit der Phtalidverbindung von Wislicenus zu vergleichen, habe ich auch letztere genau nach dessen Angaben dargestellt.

Phtalidphenylhydrazon.

Die Eigenschaften der Verbindung stimmen genau mit den von Wislicenus beobachteten überein. Sie krystallisirt aus 45 procentigem Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 173—174°. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich farblos; eine Spur Eisenchlorid bringt jedoch eine schön fuchsinrothe Färbung hervor, deren Intensität allmählich zunimmt. Verdünnen mit Wasser giebt in diesem Falle eine hellgelbe Lösung, aus der sich kein Niederschlag ausscheidet; auch tritt beim Schütteln mit Aether keine Färbung auf. Durch Kochen mit Alkalien werden die Nadeln leicht, mit verdünnten Säuren schwieriger zersetzt. Die, mit der bei 95° getrockneten Substanz, ausgeführten Analysen bestätigten die von Wislicenus gefundenen Zahlen. Sie passen auf die Formel eines Additionsproductes $C_{14}H_{14}N_2O_2$.

Analysen:

1. 0,2051 g gaben 0,52470 g CO_2 und 0,1076 g H_2O.
2. 0,2460 „ „ 0,6067 „ „ „ 0,1293 „ „
3. 0,2218 „ „ 22,9 ccm N bei 18,5° und 758,0 mm Baromst.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{14}H_{12}N_2O$	$C_{14}H_{14}N_2O_2$	I.	II.	III.
C 75,00	69,42	69,77	69,65	—
H 5,36	5,78	5,82	5,84	—
N 12,50.	11,56.	—	—	11,94.

Bei der Ausführung der Verbrennungen der eben besprochenen Verbindungen fand ich es nöthig, die Kupferspiralen über das gewöhnliche Maass hinaus zu verlängern, da sonst das im Chlorcalciumapparat condensirte Wasser stets saure Reaction zeigte. Bei einer Länge der Spiralen von 30 cm war dagegen das Wasser vollkommen neutral. Bei der Ausführung der Stickstoffbestimmung wurde der Stickstoff über Kalilauge gemessen und die von Kreusler[1] angegebene Tabelle über die Dampfspannung der Kalilauge zur Berechnung benutzt. Führt man die Dampfspannung des reinen Wassers in die Rechnung ein, so ist der dadurch entstehende Fehler übrigens nur unbedeutend. So ergab sich bei der Analyse des Diphenylphtalidphenylhydrazins der Stickstoff unter Benutzung der Kreusler'schen Zahl für die Dampfspannung der Kalilauge (12,8 mm bei 21°) zu 7,67 %; nimmt man aber bei der Berechnung die Spannung des Wasserdampfes, so erhält man 7,61 %.

Die drei so nahe verwandten Lactone, das Phtalid, das Diphenylphtalid und das Fluoran reagiren also, wie aus den Analysen hervorgeht nicht in demselben Sinne mit Phenylhydrazin. Ihre Einwirkung auf dasselbe lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

1. $C_8H_6O_2 + C_6H_8N_2 = C_{14}H_{14}N_2O_2$.
Phtalid. Additionsproduct.

2. $C_{20}H_{14}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{26}H_{20}N_2O + H_2O$.
Diphenylphtalid. Condensationsproduct.

3. $C_{20}H_{12}O_3 + C_6H_8N_2 = C_{26}H_{18}N_2O_2 + H_2O$.
Fluoran. Condensationsproduct.

[1] Zeitschrift f. analyt. Chem. **24**, 445.

Sehr auffällig muss es erscheinen, dass die Phenylhydrazinverbindug des Phtalid, welche durch Erwärmen auf dem Wasserbade bereitet wurde, ein Additionsproduct ist, während die beiden andern bei höherer Temperatur gewonnenen Verbindungen unter Wasseraustritt gebildete Condensationsproducte darstellen, und es drängt sich unwillkürlich die Frage auf, ob nicht die abweichenden Versuchsbedingungen die Ursache dieser auffallenden Verschiedenheit seien. Es wäre möglich, dass sich in allen drei Fällen, bei Anwendung niedrigerer Temperatur, Additionsproducte bilden würden, während beim Erhitzen bis zum Siedepunkte des Phenylhydrazins Condensationsproducte entständen. Zur Beantwortung dieser Frage wurden folgende Versuche angestellt:

1. Fluoran wurde mit Phenylhydrazin einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Eine Hydrazinverbindung hatte sich höchstens in Spuren gebildet, jedoch wurden bedeutende Mengen unangegriffenes Fluoran zurückgewonnen. Die ersten Krystallisationen desselben zeigten die Bülow'sche Reaction ausserordentlich schwach. Stickstoff konnte in ihnen nicht nachgewiesen werden.

2. Der gleiche Versuch wurde mit Diphenylphtalid ausgeführt. Dasselbe wurde unverändert zurückerhalten, eine Hydrazinverbindung liess sich durch die Bülow'sche Reaction auch nicht in Spuren nachweisen. Es war also beim Erwärmen auf dem Wasserbade keine Reaction eingetreten.

3. Umgekehrt wurde Phtalid längere Zeit mit Phenylhydrazin gekocht. Da das eventuell entstehende Phtalidphenylhydrazin sich aber schon bei seinem Schmelzpunkte (173—174°) zersetzt, so ist die Bildung desselben beim Siedepunkte des Phenylhydrazins (241—242°) vollständig ausgeschlossen. Eine Hydrazinverbindung konnte in der That auch nicht in Spuren aufgefunden werden.

Die Fluoran- und Diphenylphtalidverbindung wurde für die Analyse im Xylolbade, die Phtalidverbindung, welche sich bei dessen Temperatur zu zersetzen beginnt, bei etwa 100° getrocknet. Alle drei waren aber vorher lufttrocken gewogen und beim Trocknen bei höherer Temperatur zeigte sich keine Gewichtsabnahme. Sie hatten also schon lufttrocken die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung.

Zu erwähnen ist hier, dass F. v. Hemmelmayer[1] durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mekoninmethylphenylketon ebenfalls Condensationsproducte erhielt. Das Mekoninmethylphenylketon:

$$(CH_3 . O)_2 . C_6 H_2 < \begin{matrix} CH — CH_2 . CO . C_6 H_5 \\ CO > O \end{matrix} = C_{18} H_{16} O_5$$

wird durch Phenylhydrazin in das Hydrazon, $C_{24} H_{22} O_4 N_2$ bezw. in das Dihydrazon $C_{30} H_{28} O_3 N_4$ übergeführt.

$$C_{18} H_{16} O_5 + H_2 N . NH . C_6 H_5 = C_{24} H_{22} O_4 N_2 + H_2 O.$$
$$C_{18} H_{16} O_5 + 2 H_2 N . NH C_6 H_5 = C_{30} H_{28} O_3 N_4 + 2 H_2 O.$$

Einmal reagirt offenbar die Keton- und einmal die Lactongruppe.

Da sich obige Untersuchungen nur auf gesättigte Lactone bezogen, liess J. Ephraim[2] Phenylhydrazin auf Benzalphtalid einwirken. Hierbei reagirt das Benzalphtalid analog wie Fluoran und Diphenylphtalid mit dem Phenylhydrazin, indem sich gleiche Moleküle beider unter Austritt von Wasser zu einem Condensationsproducte vereinigen:

$$C_{15} H_{10} O_2 + C_6 H_8 N_2 = C_{21} H_{16} N_2 O + H_2 O.$$

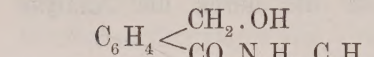
Die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche bestätigen die von V. Meyer ausgesprochene Ansicht, dass das Phenylhydrazin nicht mit derselben Sicherheit als Reagens

[1] Mon. Hefte f. Chemie XIII. 667 u. XIV. 398.
[2] Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **26**, 1376.

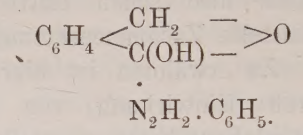
auf Aldehyde und Ketone angewendet werden kann, wie das Hydroxylamin.

Vergleicht man die Phtalidverbindung mit dem Aldehydammoniak, so gelangt man zu einer der beiden folgenden Formeln:

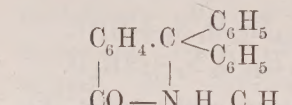
I.



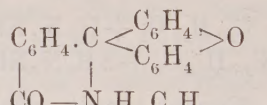
II.



Die erste ist schon von Wislicenus aufgestellt worden. Legt man dieselbe zu Grunde und nimmt man an, dass das Phenylhydrazin bei dem Fluoran und Diphenylphtalid an derselben Stelle des Moleküls angreift, wie bei dem Phtalid, so ergeben sich die folgenden Formeln für die Verbindungen dieser beiden Lactone:



Hydrazon des Diphenylphtalids.

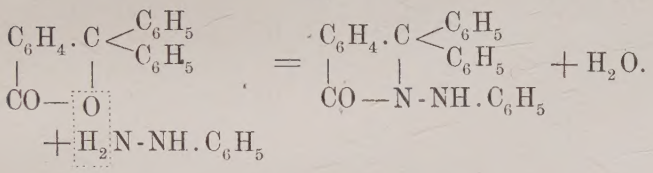


Hydrazon des Fluorans.

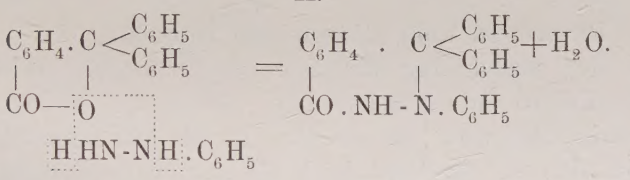
Bei genauer Betrachtung dieser Constitutionsformeln erklärt sich auch das verschiedene Verhalten der drei Lactone. Es wäre denkbar, dass das Diphenylphtalid sowie das Fluoran mit dem Phenylhydrazin zunächst Additionsproducte bilden würde, dass aber dann die OH-Gruppe in der Nähe der negativen Benzolreste nicht bestehen kann und in Form von Wasser abgespalten wird. Die bedeutend höhere Temperatur, welche zur Bildung der Fluoran- und Diphenylphtalidverbindung erforderlich ist, steht hiermit offenbar im Zusammenhang. Die Formel II würde hierzu keine Erklärung geben. Je nachdem man annimmt, dass bei der Bildung der Hydrazone nur die Amidgruppe des Phenylhydrazins in Reaction tritt,

oder dass dessen Amid und Imidgruppe je ein Wasserstoffatom für die Wasserbildung liefern, würden die Reactionen bei der Darstellung des Diphenylphtalidphenylhydrazins im Sinne folgender Gleichungen verlaufen:

I.

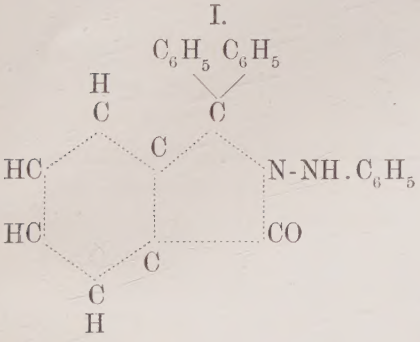


II.

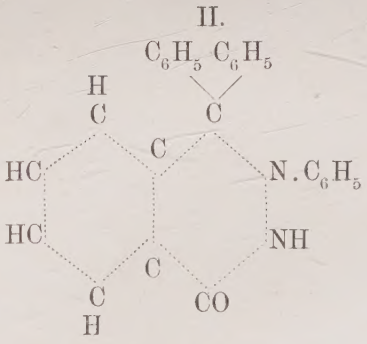


Löst man diese Formeln weiter auf, so kommt man zu dem Ergebniss, dass die erstere einen fünfgliedrigen, die letztere einen sechsgliedrigen, stickstoffhaltigen Ring enthält:

I.

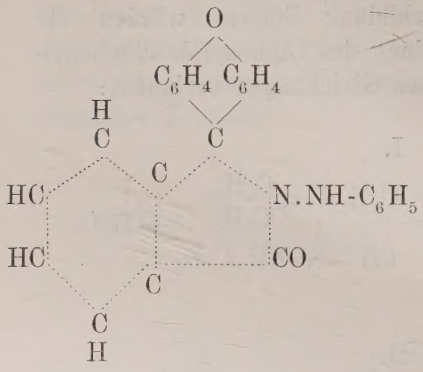


II.

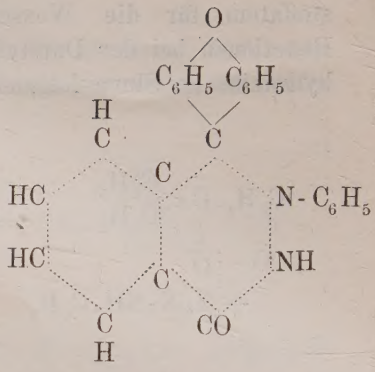


Für die Hydrazinverbindung des Fluorans würden sich dementsprechend die beiden folgenden Formeln ergeben:

I.



II.



Da man es wohl als erwiesen betrachten darf, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aldehyde und Ketone die Condensation durch die Amidgruppe herbeigeführt wird,[1] so sind auch für die hier besprochenen Verbindungen die Formeln I als die wahrscheinlicheren anzusehen.

[1] B. Philips. Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **20,** 2487.